

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-288985

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
H05B 33/10  
H05B 33/12  
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-090048

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.03.2002

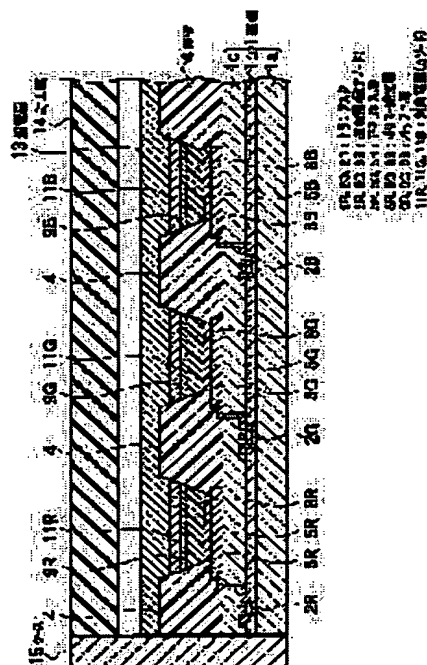
(72)Inventor : NAITO KATSUYUKI  
MORI YASUSHI  
KIHARA NAKO  
SAKAI KIMITO

(54) INK FOR HOLE INJECTION LAYER, EL DISPLAY, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE INK AND THE EL DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an EL display having an extended serving life.

SOLUTION: The EL display includes anode electrodes 3R, 3G and 3B, a barrier ribs 4 arranged around the anode electrodes 3R, 3G and 3B so as to allow the anode electrodes 3R, 3G and 3B to expose to bottom surfaces thereof, hole injection layers 5R, 5G and 5B arranged on the surfaces of the anode electrodes 3R, 3G and 3B, including an associated body of a donor molecule and an acceptor molecule having a sodium ion trap function, wherein the sodium ion is 0.005 to 1 wt.% with respect to the solid part, polymer light emitting layers 8R, 8G and 8B arranged on the surfaces of the hole injection layers 5R, 5G and 5B, and cathode electrodes 11R, 11G and 11B arranged on upper parts of the polymer light emitting layers 8R, 8G and 8B.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Ink for hole injection layers of EL display with which alkali-metal ion is characterized by being less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to the solid content in said ink including water and the meeting object of the acceptor nature child who has alkali-metal ion trap ability with a donor nature child distributed by underwater [ said ].

[Claim 2] An anode electrode and the septum arranged around said anode electrode so that said anode electrode may be exposed to a pars basilaris ossis occipitalis, It is arranged on the front face of said anode electrode, and the meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child is included. The hole injection layer whose alkali-metal ion said acceptor nature child has alkali-metal ion trap ability, and is less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to solid content, EL display characterized by including the polymer luminous layer arranged on the front face of said hole injection layer, and the cathode electrode arranged in the upper part of said polymer luminous layer.

[Claim 3] The process which distributes the meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child underwater, and creates ink, The process which removes the alkali-metal ion by which carried out the ion exchange of said ink, and the trap was carried out to said acceptor nature child, The process which removes dialysis or the alkali-metal ion which carried out the ultrafiltration, and which was strongly combined to a low-molecular anion and said low-molecular anion for said ink as an ion pair with said low-molecular anion is included. The manufacture approach of the ink for hole injection layers characterized by making said alkali-metal ion less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to the solid content in said ink.

[Claim 4] So that the process which forms an anode electrode, and said anode electrode may be exposed to a pars basilaris ossis occipitalis On the front face of said anode electrode exposed to the process which forms a septum in the surroundings of said anode electrode, and the interior of said septum The meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child distributes underwater, and said acceptor nature child has alkali-metal ion trap ability. The process to which alkali-metal ion applies the ink for hole injection layers which is less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% with an ink jet method to solid content, The manufacture approach of EL display characterized by including the process which dries said ink for hole injection layers, and forms a hole injection layer, the process which forms a polymer luminous layer in the front face of said hole injection layer, and the process which forms a cathode electrode in the upper part of said polymer luminous layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the ink for hole injection layers for forming high brightness, a long lasting organic electroluminescence (EL) display, the hole injection layer used for this organic electroluminescence display, and a hole injection layer, and the manufacture approach of an organic electroluminescence display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, the organic EL device using the multilayer of the organic substance attracts attention (refer to JP,1-245087,A). It roughly divides into an organic EL device, and there are two of the approaches of applying and creating the approach and polymer solution which carry out vacuum deposition of low-molecular, and create it. By the approach of applying a polymer solution, large-area-izing is easy and suitable for the full color display of a high definition and a big screen with especially the ink jet process.

[0003] In the polymer organic EL device, in order to make applied voltage low, the ink for hole injection layers which the meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child distributed underwater is applied, and the hole injection layer is formed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the ink for hole injection layers distributed underwater, it was easy to mix low-molecular ion, such as sodium ion, and there was a trouble that it moved to a polymer luminous layer by diffusion etc. by actuation of a prolonged organic electroluminescence display, became an electron trap etc. in a polymer luminous layer, and led to degradation of an organic electroluminescence display.

[0005] In view of the above-mentioned trouble, this invention aims at offering the ink for hole injection layers which can manufacture long lasting EL display, even if it is hard to mix alkali-metal ion, such as sodium ion, and alkali-metal ion etc. mixes.

[0006] Other objects of this invention are offering long lasting EL display.

[0007] The object of further others of this invention aims at offering the manufacture approach of the ink for hole injection layers which can manufacture long lasting EL display.

[0008] The object of further others of this invention aims at offering the manufacture approach of long lasting EL display.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the 1st description of this invention is related with the ink used in order to form the hole injection layer of EL display. That is, let it be a summary for alkali-metal ion to be ink for hole injection layers which is less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to the solid content in ink including an acceptor nature child's meeting object with which the 1st description of this invention has alkali-metal ion trap ability with water and the donor nature child distributed by underwater [ this ]. As "alkali-metal ion", well-known sodium (Na) ion, potassium (K) ion, or a lithium (Li) is typical ion.

[0010] this invention persons found out that the life of an organic EL device was extended by using the ink for hole injection layers concerning the 1st description of this invention. That is, if the alkali-metal ion contained in the ink for hole injection layers is larger than 1wt%, the alkali-metal ion contained in the hole injection layer which was made to dry after applying this and was formed will

also become larger than 1wt%. In order to spread the alkali-metal ion which shifted from the sodium trap in component actuation of long duration in high concentration [ ion / alkali-metal / % / 1wt] in EL polymer layer and to act as an electron trap in EL polymer layer dramatically, effectiveness and a life fall. On the other hand, if there is less alkali-metal ion in the ink for hole injection layers than 0.005wt(s)%, the alkali-metal ion contained in the hole injection layer which was made to dry after applying this and was formed will also become less than 0.005wt(s)%. In the case of such little alkali-metal ion concentration, formation of the electric double layer by alkali-metal ion and the acceptor nature molecule pair is checked by the interface of a hole injection layer, ITO glass or a hole injection layer, and EL polymer layer. For this reason, when an electrical potential difference is impressed to an organic EL device, hole-injection effectiveness falls, and since the impregnation balance of an electron and an electron hole collapses, lowering of a life takes place. Since it is very easy to move alkali-metal ion, it gathers for an interface easily in the organic EL device to which high tension is impressed. As concentration of alkali-metal ion, 0.5 or less wts and more than 0.05wt% are more desirable.

[0011] the 2nd description of this invention -- a (b) anode electrode and; (b) -- so that this anode electrode may be exposed to a pars basilaris ossis occipitalis It is arranged on the front face of the septum arranged around this anode electrode, and; (Ha) anode electrode. This acceptor nature child has alkali-metal ion trap ability including the meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child. Alkali-metal ion receives solid content. Less than [ 1wt% ], the hole injection layer which is more than 0.005wt%, and; (d) -- the polymer luminous layer arranged on the front face of this hole injection layer, and; (e) -- let it be a summary to be EL display containing the cathode electrode arranged in the upper part of this polymer luminous layer.

[0012] If the alkali-metal ion concentration contained in a hole injection layer by explanation of the ink for hole injection layers concerning the 1st description so that clearly is less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt%, EL display has high luminous efficiency and it is dramatically long lasting. EL display concerning the 2nd description of this invention should just arrange actually the pixel which consists of an organic EL device cel which consists of the above-mentioned structure two-dimensional. Moreover, if this pixel arranged two-dimensional constitutes red (R), green (G), and the organic EL device cel of three blue (B) colors as one set, it can express the color of hope. When it consists of such red (R) and green (G), and an organic EL device cel of three blue (B) colors, in the organic EL device cel of at least one kind of color, the acceptor nature child concerning the 2nd description has alkali-metal ion trap ability, and alkali-metal ion should just have in it the hole injection layer which are less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to solid content. Of course, it is more desirable that an acceptor nature child has alkali-metal ion trap ability, and alkali-metal ion has [ the organic EL device cel of all colors ] the hole injection layer which are less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to solid content.

[0013] The 3rd description of this invention distributes the meeting object of a (b) donor nature child and an acceptor nature child underwater. An ultrafiltration is dialyzed or carried out. the process which creates ink, and; (\*\*) -- the process and; (Ha) ink from which the alkali-metal ion by which carried out the ion exchange of the ink and the trap was carried out to the acceptor nature child is removed The process which removes a low-molecular anion and the alkali-metal ion strongly combined to this low-molecular anion as an ion pair with a low-molecular anion is included. Let it be a summary to be the manufacture approach of the ink for hole injection layers which makes alkali-metal ion less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to the solid content in ink.

[0014] In the manufacture approach of the ink for hole injection layers concerning the 3rd description of this invention, the alkali-metal ion which combines to a low-molecular anion strongly and cannot be removed only by the ion exchange is removable as an ion pair with a low-molecular anion by passing through a dialysis process or an ultrafiltration process. Things are made using a commercial thing as permeable membrane or ultrafiltration membrane. In this case, although 12000 or more are desirable as for the cut off molecular weight of permeable membrane or ultrafiltration membrane, it is effective, if it is the case where the ink for hole injection layers is comparatively used within a short period of time even if a cut off molecular weight is about 3000.

[0015] the process and; (b) in which the 4th description of this invention forms a (b) anode electrode -- so that this anode electrode may be exposed to a pars basilaris ossis occipitalis The process which

forms a septum in the surroundings of this anode electrode; (Ha) on the front face of the anode electrode exposed to the interior of this septum The meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child distributes underwater, and this acceptor nature child has alkali-metal ion trap ability. Alkali-metal ion dries the process and the ink for; (d) hole injection layers which apply the ink for hole injection layers which is less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% with an ink jet method to solid content. the process which forms a hole injection layer, and; (e) -- the process which forms a polymer luminous layer in the front face of this hole injection layer, and; (\*\*)-- let it be a summary to be the manufacture approach of EL display including the process which forms a cathode electrode in the upper part of this polymer luminous layer.

[0016] If the alkali-metal ion contained uses the ink for hole injection layers less than [ 1wt% ] and beyond 0.005wt% as explained in the 1st description, the alkali-metal ion contained in the hole injection layer which was made to dry after applying this and was formed will also become less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt%. As already explained, EL display which has such a hole injection layer has dramatically high luminous efficiency, and is long lasting. By the ink jet method, generally spreading takes time amount and it is easy to be exposed from the outside to contamination. However, according to the manufacture approach of EL display concerning the 4th description of this invention, since it has alkali-metal ion trap ability and alkali-metal ion is considering as less than [ 1wt% ] to the solid content in this ink for hole injection layers, an acceptor nature child has little effect to component effectiveness or a life, even if the sodium from the outside advances.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to a drawing. In the publication of the following drawings, the sign of identically the same into a similar part or resemblance is attached. However, a drawing is typical and it should care about that the ratio of the relation between thickness and a flat-surface dimension and the thickness of each class etc. differs from an actual thing. Therefore, concrete thickness and a concrete dimension should be judged in consideration of the following explanation. Moreover, of course, the part from which the relation and the ratio of a mutual dimension differ also in between drawings is contained.

[0018] As EL display concerning the gestalt of operation of this invention is shown in drawing 1 , the septum 4 which consists of an insulating ingredient is formed in the front face of a substrate 1 in the shape of a grid. The organic EL device is formed in each cel separated by the septum 4, respectively. namely, red transparent electrode (for example, anode) 3R which most left-hand side is the organic EL device cel of a red (R) color, and was prepared in the front face of a substrate 1, red hole injection layer 5R, red polymer luminous layer 8R, and red buffer layer 9R -- counterelectrode (for example, cathode) 11R sequential formation is carried out. middle is the organic EL device cel of a green (G) color, and is green on the front face of a substrate 1 -- transparent electrode 3G -- green -- hole injection layer 5G -- green -- polymer luminous layer 8G -- green -- buffer layer 9G -- green -- sequential formation of counterelectrode 11G is carried out. Most right-hand side is the organic EL device cel of a red (R) color, and sequential formation of blue transparent electrode 3B, blue hole injection layer 5B, blue polymer luminous layer 8B, blue buffer layer 9B, and the blue counterelectrode 11B is carried out on the front face of a substrate 1. Red (R), green (G), and the organic EL device cel of three blue (B) colors are mutually separated and formed by the septum 4. red transparent electrode 3R -- green -- transparent electrode 3G and blue transparent electrode 3B -- transistor 2for red actuation R, and the object for green actuation -- it connects with transistor 2G and transistor 2B for blue actuation, and the closure film 14 is further formed in the maximum upper layer.

[0019] As for Anodes 3R, 3G, and 3B or Cathodes 11R, 11G, and 11B of an organic EL device cel, a conductive ingredient is used. Among those, as for the anodes 3R, 3G, and 3B arranged at a luminescence side side, transparent electrodes, such as ITO (tin addition indium oxide), are used. When a substrate 1 side is used for the substrate 1 with which red (R), green (G), and the organic EL device cel of three blue (B) colors are formed as a luminescence side, the transparence substrate 1 which has insulation is used. For example, the substrate 1 consists of thin film half conductor-layer 1b which consists of the polish recon of 20nm - 30nm of thickness or the amorphous silicon layer formed in the front face of glass substrate 1a and glass substrate 1a, and oxide-film layer 1c formed in the front face of thin film half conductor-layer 1b. If it is made thin at 20nm - 30nm of thickness,

polish recon or an amorphous silicon layer is transparent to the light of three colors of red (R), green (G), and blue (B). this thin film half conductor-layer 1b -- using -- transistor 2for red actuation R, and the object for green actuation -- the source / drain field of transistor 2G and transistor 2B for blue actuation are formed. Furthermore, although the sign of a drawing is omitted, the source / metal wiring for a gate electrode and drain electrodes is formed in the front face of thin film half conductor-layer 1b. Gate oxide is formed between the source / drain field directly under a gate electrode. the inside of thin film half conductor-layer 1b -- transistor 2for red actuation R, and the object for green actuation -- the contact plug which reaches each drain electrode of transistor 2G and transistor 2B for blue actuation is embedded. Furthermore, it has the drain electrode wiring layer which is connected to a contact plug and prolonged on the front face of oxide-film layer 1c. such structure -- transistor 2for red actuation R, and the object for green actuation -- transistor 2G and transistor 2B for blue actuation are integrated in the transparence substrate 1. In addition, the structure which removes selectively thin film half conductor-layer 1b [ directly under ] of Anodes 3R, 3G, and 3B, and embeds an oxide film etc. here is sufficient.

[0020] A pixel is constituted using red (R) as shows drawing 1 , green (G), and the organic EL device cel of three blue (B) colors as one set, this pixel is arranged two-dimensional and EL display concerning the gestalt of operation is constituted.

[0021] The red (R) who constitutes EL display concerning the gestalt of operation of this invention, green (G), and the organic EL device cel of three blue (B) colors have the hole injection layers 5R, 5G, and 5B which consist of a meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child, respectively. Furthermore, an acceptor nature child has alkali-metal ion trap ability, and the alkali-metal ion content of these hole injection layers 5R, 5G, and 5B is less than [ 0.5wt% ]. The following explanation explains sodium ion as "alkali-metal ion."

[0022] The hole injection layers 5R, 5G, and 5B used for EL indicating equipment concerning the gestalt of operation of this invention dry the ink for hole injection layers after spreading by the ink jet, and form membranes. As for the manufacture approach of this ink for hole injection layers, it is desirable to have a dialysis process or an ultrafiltration process, and an ion-exchange process. That is, the sodium ion which combines to a low-molecular anion strongly and cannot be removed only by the ion exchange is removable as an ion pair with a low-molecular anion by passing through a dialysis process or an ultrafiltration process. Things are made using a commercial thing as permeable membrane or ultrafiltration membrane. In this case, although 12000 or more are desirable as for the cut off molecular weight of permeable membrane or ultrafiltration membrane, it is effective, if it is the case where the ink for hole injection layers is comparatively used within a short period of time even if a cut off molecular weight is about 3000. The sodium ion by which the trap was carried out to this acceptor nature child is removable with the ion exchange. On the other hand, a low-molecular anion etc. is removable with an ultrafiltration and dialysis.

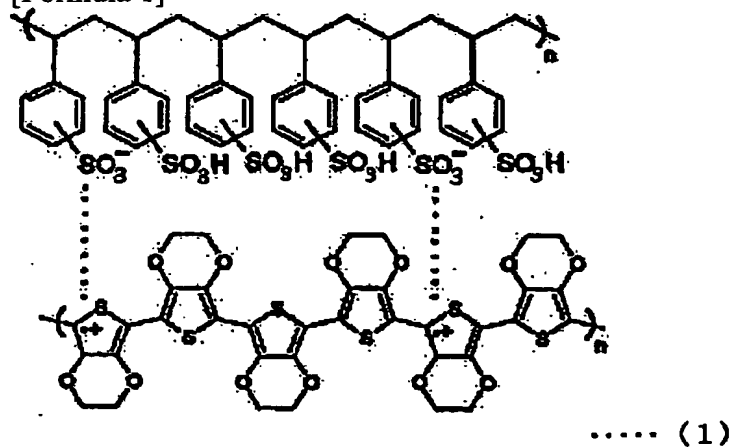
[0023] "The ink for hole injection layers" concerning the gestalt of operation of this invention is the structure where the meeting object of a donor nature child and an acceptor nature child was distributed underwater. And this acceptor nature child has sodium ion trap ability. And this sodium ion is less than [ 1wt% ] and more than 0.005wt% to the solid content in this ink for hole injection layers. namely, transparent electrode 3for red R exposed to each interior of a septum 4 and the object for green -- to transparent electrode 3G and transparent electrode 3B for blue, the ink for hole injection layers for red, the ink for hole injection layers for green, and the ink for hole injection layers for blue are applied with an ink jet method, are dried after that, respectively, and hole injection layers 5R, 5G, and 5B are formed.

[0024] As a donor nature child who uses for the ink for hole injection layers concerning the gestalt of operation of this invention, conductive polymers, such as the poly thiophene, the poly aniline, and polypyrrole, are desirable. These may be permuted and do not need to be permuted. Moreover, you may be a copolymer. Furthermore, as a donor nature child, Pori (3, 4-dialkoxy thiophene) with little optical absorption in a visible range is Pori (3, 4-ethylene dioxythiophene) more desirable still more preferably. The water-soluble polymer which has acidic groups, such as a carboxyl group, a sulfonic group, and a phosphate group, as an acceptor nature child who has sodium ion trap ability is desirable. By the ink jet method, generally spreading takes time amount and it is easy to be exposed from the outside to contamination. However, an acceptor nature child has sodium ion trap ability,

and if sodium ion is less than [ 1wt% ] to the solid content in this ink for hole injection layers, even if the sodium from the outside advances, there is little effect to component effectiveness or a life. It is possible to use the PEDOT-PSS compound shown in a formula (1) as the ink for hole injection layers for red, the ink for hole injection layers for green, and ink for hole injection layers for blue.

[0025]

[Formula 1]

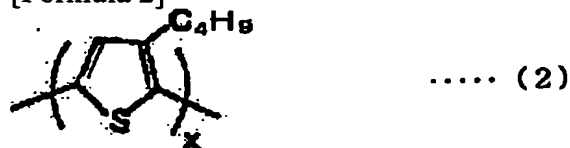


The life of an organic EL device cel is extended by an acceptor nature child's having sodium ion trap ability, and using the ink for hole injection layers which is less than [ sodium ion 1wt% ] and more than 0.005wt%. If sodium ion is larger than 1wt%, in order that the sodium ion shifted may be spread in the polymer luminous layers 8R, 8G, and 8B and may act as an electron trap, in component actuation of long duration, effectiveness and a life will fall from a sodium trap dramatically. When there is less sodium ion than 0.005wt(s)%, on the other hand, hole injection layers 5R, 5G, and 5B and ITO glass 3R, 3G, and 3B, Or since hole-injection effectiveness falls when formation of the electric double layer by sodium ion and the acceptor nature molecule pair is checked by the interface of hole injection layers 5R, 5G, and 5B and the polymer luminous layers 8R, 8G, and 8B and an electrical potential difference is impressed, Since decline in effectiveness and the impregnation balance of an electron and an electron hole collapse, lowering of a life takes place. Since it is very easy to move sodium ion, it gathers for an interface easily in the organic EL device cel to which high tension is impressed. They are 0.5 or less wts and more than 0.05wt% more preferably as sodium ion. The amount of solid content in the ink for hole injection layers can be measured by measuring the weight of the residue which carried out evaporation desiccation of the ink for hole injection layers of a desired amount. Moreover, the amount of sodium ion can be measured by atomic \*\*\*\* analysis. The thickness of hole injection layers 5R, 5G, and 5B is about 2-100nm, and is 10-50nm more preferably. If the thickness of hole injection layers 5R, 5G, and 5B is thinner than 2nm, the uniform film will not be obtained, and if thicker than 100nm, while absorption will arise in the light, driver voltage becomes high a little.

[0026] red polymer luminous layer 8R has the green ingredient in which red (R) luminescence is shown as a coloring matter molecule of an emission center -- polymer luminous layer 8G are green as a coloring matter molecule of an emission center -- the ingredient which, as for blue polymer luminous layer 8B, the ingredient in which luminescence of (G) is shown shows blue (B) luminescence as a coloring matter molecule of an emission center is used. For example, to polymer luminous layer 8R which emits light in red, Pori (3-alkyl thiophene) (poly[3-alkylthiophene]-AT) shown in a formula (2) is usable.

[0027]

[Formula 2]





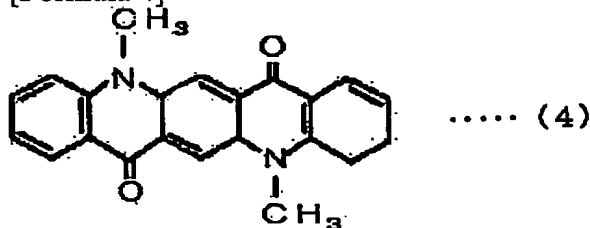
It is possible to use the doped 0.5wt(s)% thing for the compound shown in the formula (4) which is the coloring matter molecule of an emission center polymer luminous layer 8G which emit light green into the compound shown in the formula (3) which is for example, a host molecule.

[0028]

[Formula 3]



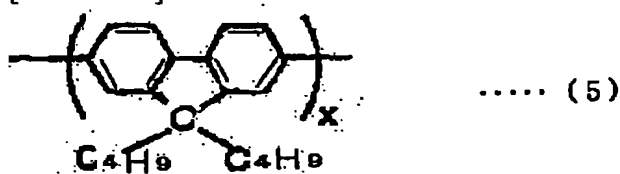
[Formula 4]



furthermore -- polymer luminous layer 8B which emits light blue -- for example, a formula (5) -- being shown (poly[9 and 9'-dialkylfluorene]-DAF) (9 and 9'-dialkyl fluorene) -- using is possible.

[0029]

[Formula 5]



1 pixel is formed of the red (R) who shows drawing 1 , green (G), and the organic EL device cel of three blue (B) colors, and a desired color is made to emit light from the polymer luminous layers 8R, 8G, and 8B by supplying an electrical potential difference between the transparent electrode-counterelectrodes of one of organic EL device cels suitably by Transistors 2R and 2G and 2B. That is, the electron with which the electron hole supplied from red transparent electrode 3R was supplied to red polymer luminous layer 8R from red counterelectrode 11R through red hole injection layer 5R reaches to red polymer luminous layer 8R through red buffer layer 9R. green -- the electron hole supplied from transparent electrode 3G is green -- green through hole injection layer 5G -- green to polymer luminous layer 8G -- the electron supplied from counterelectrode 11G is green -- green through buffer layer 9G -- it reaches to polymer luminous layer 8G. The electron with which the electron hole supplied from blue transparent electrode 3B was supplied to blue polymer luminous layer 8B from blue counterelectrode 11B through blue hole injection layer 5B reaches to blue polymer luminous layer 8B through blue buffer layer 9B. consequently, the thing which an electron hole and an electron recombine in the polymer luminous layers 8R and 8G and 8B -- red (R) -- green -- luminescence of (G) and three blue (B) colors obtains -- having -- this red (R) from the transparence substrate 1 side -- green -- it becomes possible to observe (G) and three blue (B) colors.

[0030] As for the thickness of the polymer luminous layers 8R, 8G, and 8B, it is desirable to be referred to as 10nm - about 200nm. When the thickness of the polymer luminous layers 8R, 8G, and 8B is thicker than 200nm, there is a possibility that the probability which the electron or electron hole which had to make driver voltage high and was poured in deactivates and recombines may fall, and the luminous efficiency of the polymer luminous layers 8R, 8G, and 8B may fall. When thinner than 10nm, uniform membrane formation becomes difficult and there is a possibility that dispersion may arise in the luminescence for every component.

[0031] : (b) which explains the manufacture approach of the 3 color EL indicating equipment

concerning the gestalt of operation of this invention using drawing 2 and drawing 3 -- first -- transistor 2 for red actuation R, and the object for green actuation -- the substrate 1 which contained transistor 2G and transistor 2B for blue actuation is prepared. A substrate 1 deposits on the front face of glass substrate 1a at a thin film half conductor-layer 1b which consists of polysilicon of 20nm - 30nm of thickness, or an amorphous silicon layer with a CVD method. and this thin film half conductor-layer 1b -- receiving -- a photolithography and ion-implantation -- using -- alternative impurity doping -- carrying out -- transistor 2 for red actuation R, and the object for green actuation -- the source / drain field of transistor 2G and transistor 2B for blue actuation are formed. Furthermore, the source / metal wiring for a gate electrode and drain electrodes is performed after forming gate oxide. then, transistor 2 for red actuation R and the object for green actuation -- oxide-film layer 1c as an interlayer insulation film is deposited on the front face of transistor 2G and transistor 2B for blue actuation with a CVD method. furthermore, a photolithography and reactive ion etching (RIE) -- using -- transistor 2 for red actuation R, and the object for green actuation -- opening of the contact hole which reaches each drain electrode of transistor 2G and transistor 2B for blue actuation is carried out into oxide-film layer 1c. And the drain electrode wiring layer which fills a contact hole further and has a pattern on the front face of oxide-film layer 1c is formed. And it is the sputtering method about the transparent electrode 3 which consists of ITO film which is a transparency electrical conducting material as shown in the front face of oxide-film layer 1c at drawing 2 (a). Membranes are formed by 50nm of thickness by electron beam (EB) vacuum deposition, the ion plating method, etc.

[0032] (b) Next, on a transparent electrode 3, carry out spin spreading of the photoresist 6, and form the etching mask of a photoresist 6 using a photolithography. As a transparent electrode 3 is shown in drawing 2 (b) using reactive ion etching (RIE) etc. using this etching mask 6, it etches selectively. RIE -- a transparent electrode 3 -- respectively -- transparent electrode 3 for red R, and the object for green -- it is divided into transparent electrode 3G and transparent electrode 3B for blue. A photoresist 6 is removed after RIE and spin spreading of the still newer photoresist 4 is carried out.

[0033] (c) And using a photolithography, as shown in drawing 2 (c), carry out patterning of the photoresist 4, and form a septum 4 in the shape of a grid. Light exposure is made excess at the time of exposure of the photolithography of a photoresist 4, and a taper is formed in a septum 4. consequently, each pars basilaris ossis occipitalis of the crevice surrounded by the septum 4 -- transparent electrode 3 for red R, and the object for green -- transparent electrode 3G and transparent electrode 3B for blue are exposed.

[0034] (d) next, transparent electrode 3 for red R exposed to each interior of a septum 4 and the object for green -- carry out ink jet membrane formation of the ink for hole injection layers for red, the ink for hole injection layers for green, and the ink for hole injection layers for blue to transparent electrode 3G and transparent electrode 3B for blue, respectively. Here, the PEDOT-PSS compound shown in a formula (1) is used as the ink for hole injection layers for red, the ink for hole injection layers for green, and ink for hole injection layers for blue. Bayer PEDOT ink (CH8000) is used as an ink raw material for hole injection layers. That is, the ink which turned the ion exchange one after two-week dialysis is used for the ink for hole injection layers for red, the ink for hole injection layers for green, and the ink for hole injection layers for blue after dialysis using the ink which turned the ion exchange one, the ink which turned the ion exchange four after the dialysis during five days using cut-off-molecular-weight 12000 permeable membrane, and the permeable membrane of a cut off molecular weight 5000 using the permeable membrane of a cut off molecular weight 12000 for seven days, respectively. by making it dry after ink jet membrane formation shows to drawing 2 R> 2 (d) -- as -- transparent electrode 3 for red R, and the object for green -- the transparent electrode 3G and transparent electrode 3B top for blue -- respectively -- hole injection layer 5 for red R and the object for green of 20nm of thickness -- hole injection layer 5G and hole injection layer 5B for blue are formed. hole injection layer 5 for red R after desiccation, and the object for green -- hole injection layer 5G and the object for blue -- the sodium in-on contained in hole injection layer 5Br is 0.8wt% 0.007wt% 0.1wt(s)%, respectively.

[0035] (e) Next, use the doped 0.5wt(s)% thing for the compound shown in the formula (4) which is the coloring matter molecule of an emission center into the compound shown in the formula (3) which is a host molecule at polymer luminous layer 8R which emits light in red polymer luminous

layer 8G which emit light green using Pori (3-alkyl thiophene) (poly[3-alkylthiophene]-AT) shown in a formula (2). furthermore -- polymer luminous layer 8B which emits light blue -- a formula (5) -- being shown (poly[9 and 9'-dialkylfluorene]-DAF) (9 and 9'-dialkyl fluorene) -- it uses.

[0036] (Passing) And on each of red polymer luminous layer 8R, green polymer luminous layer 8G, and blue polymer luminous layer 8B, 3nm spatter of the lithium fluoride (LiF) is carried out, and it is referred to as red buffer layer 9R, green buffer layer 9G, and blue buffer layer 9B, respectively.

Furthermore, as shown in drawing 3 (f), a calcium (calcium) layer is deposited and red counterelectrode 11R used as a cathode, green counterelectrode 11G, and blue counterelectrode 11B are formed so that it may become 100nm of thickness.

[0037] (\*\*) -- it is further shown in drawing 3 (g) after that -- as -- red counterelectrode 11R -- green -- 300nm of silver electrodes 13 is deposited on counterelectrode 11G and blue counterelectrode 11B. And as shown in drawing 3 (h), the closure film 14 is formed in the outermost surface, and each pixel is packed using a case 15.

[0038] The brightness reduction-by-half life at the time of making this display drive with the current source of 20 mA/cm<sup>2</sup> was 12000h.

[0039] In order to investigate the effect which it has on the initial brightness of the organic EL device cel by difference of the content of sodium ion, and a brightness reduction-by-half life, the display of 2.5 inch around which consists of an organic EL device cel of red monochrome is produced using the various ink for hole injection layers shown in a table 1.

[0040]

[A table 1]

(表 1)

| インク | 製造方法                                    | ナトリウムイオン含有量 (wt %) |
|-----|---|--------------------|
| A   | 分画分子量12000の透析膜を用いて7日間透析後、イオン交換1回        | 0.1                |
| B   | 分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換1回        | 0.2                |
| C   | 分画分子量12000の限外濾過膜を用いて限外濾過した後、希釈してイオン交換1回 | 1.0                |
| D   | 分画分子量12000透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換4回         | 0.007              |
| E   | 分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換2回        | 0.02               |
| F   | 分画分子量5000の透析膜を用いて2週間透析後、イオン交換1回         | 0.8                |
| G   | 分画分子量12000の透析膜を用いて10日間透析後、限外濾過、イオン交換1回  | 0.4                |

The manufacture approach is the same as that of the process shown in drawing 2 and drawing 3 which were mentioned above. To a substrate 1, ITO (indium tin oxide) which is a transparency electrical conducting material about a glass substrate at anode 3R is formed by 50nm of thickness, and a septum 4 is formed in the shape of a grid according to a photoresist process. The size of 1 pixel is made to become 100 micrometer around here. Ink jet membrane formation of the PEDOT-PSS compound shown in the formula (1) whose component for which a cut off molecular weight does not penetrate the permeable membrane of 12000 in the formed element in the ink for hole injection layers is 50% or more was carried out at hole injection layer 5R so that it might become 20nm of thickness. A difference of each manufacture approach of PEDOT-PSS ink and the content of the sodium ion by it is shown in a table 1 here. Bayer PEDOT ink (CH8000) was used as an ink raw material for hole injection layers. Pori (3-alkyl thiophene) (poly[3-alkylthiophene]-AT) which emits light in the red shown in a formula (2) was used for polymer luminous layer 8R. 3nm spatter of the LiF was carried out as buffer layer 9R. calcium (calcium) was used for cathode 11R on it, and the thickness was set to 100nm. Furthermore, 300nm of silver electrodes 13 was attached on it. Moreover, while forming the septum 4 in the shape of a grid according to the photoresist process,

further, the closure film 14 was formed in the outermost surface, and each pixel was packed.

[0041] Thus, the initial brightness at the time of making the produced display drive with the current source of 20 mA/cm<sup>2</sup> and a brightness reduction-by-half life are shown in a table 2. It turns out that all have the reduction-by-half life of 10,000 hours or more as shown in a table 2.

[0042]

[A table 2]

(表 2)

| インク | 初期輝度 [Cd/m <sup>2</sup> ] | 輝度半減寿命 [h] |
|-----|---------------------------|------------|
| A   | 6 2 0                     | 2 0 0 0 0  |
| B   | 5 6 0                     | 1 8 0 0 0  |
| C   | 6 2 0                     | 1 2 0 0 0  |
| D   | 5 6 0                     | 1 0 0 0 0  |
| E   | 6 3 0                     | 1 4 0 0 0  |
| F   | 6 2 0                     | 1 2 0 0 0  |
| G   | 6 0 0                     | 2 2 0 0 0  |

In addition, more than % [ sodium ion 1wt] it seems that a table 3 showed instead of using the PEDOT-PSS ink for hole injection layers shown in a table 1 in order to investigate the effectiveness of the ink for hole injection layers concerning the gestalt of operation of this invention, the display for a comparison using the ink for hole injection layers not more than 0.005wt% was also created.

[0043]

[A table 3]

(表 3)

| インク | 製造方法  | ナトリウムイオン含有量 (wt%) |
|-----|---|-------------------|
| H   | 原液を希釈   | 2                 |
| I   | 分画分子量 1 2 0 0 0 の透析膜を用いて 1 日間透析後希釈                | 1. 2              |
| J   | 分画分子量 1 2 0 0 0 の透析膜を用いて 1 0 日間透析後、限外濾過、イオン交換 6 回 | 0. 0 0 4          |

Thus, the initial brightness at the time of making the produced display drive with the current source of 20 mA/cm<sup>2</sup> and a brightness reduction-by-half life were shown in a table 4. As shown in a table 4, when the ink for hole injection layers more than sodium ion 1wt% and not more than 0.005wt% is used, it does not reach in 10000 hours but, as for a brightness reduction-by-half life, it turns out that it is a short life.

[0044]

[A table 4]

(表 4)

| インク | 初期輝度 [Cd/m <sup>2</sup> ] | 輝度半減寿命 [h] |
|-----|---------------------------|------------|
| H   | 6 2 0                     | 1 0 0 0    |
| I   | 6 0 0                     | 5 0 0 0    |
| J   | 5 5 0                     | 7 0 0 0    |

That is, by using the ink for hole injection layers which is less than [ sodium ion 1wt% ] and more than 0.005wt% from the comparison of a table 1 - a table 4 shows that the brightness reduction-by-half life of an organic EL device cel is extended. If a table 1 is seen in a detail, as sodium ion, it turns out that 0.5 or less wts and more than 0.05wt% are more desirable.

[0045] As mentioned above, although this invention was indicated by the case where sodium ion is used, as alkali-metal ion, if this invention is limited, he should not understand the statement and the drawing which make a part of this disclosure. The gestalt, example, and employment technique of various alternative implementation will become clear to this contractor from this disclosure.

[0046] In order that current may use sodium persulfate at the time of manufacture of ink, sodium salt poses a problem in many cases. Moreover, since PSS is manufactured as sodium salt in many cases,

there is much sodium salt. However, if potassium salt is used at the time of manufacture of ink, potassium salt will increase. Therefore, as "alkali-metal ion" of this invention, potassium ion or a lithium ion is sufficient in addition to the sodium ion explained with the gestalt of operation. In the case of potassium ion or a lithium ion, optimum density differs a little. However, since the trap ability of alkali-metal ion has an effective ionic radius, not mol% but wt% can prescribe it to a macro, and less than [ 1wt% ] and more than its 0.005wt% are desirable like the above-mentioned explanation.

[0047] Thus, as for this invention, it is needless to say that the gestalt of various operations which have not been indicated here etc. is included. Therefore, the technical range of this invention is appointed only according to the invention specification matter which starts an appropriate claim from the above-mentioned explanation.

[0048]

[Effect of the Invention] According to this invention, even if it is hard to mix low-molecular ion, such as alkali-metal ion, and alkali-metal ion etc. mixes, the ink for hole injection layers which can manufacture long lasting EL display can be offered.

[0049] Moreover, according to this invention, long lasting EL display can be offered.

[0050] Furthermore, according to this invention, the manufacture approach of the ink for hole injection layers which can manufacture long lasting EL display can be offered.

[0051] Furthermore, according to this invention, the manufacture approach of long lasting EL display can be offered.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the typical sectional view showing the structure of EL display concerning the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 2] It is a process sectional view for explaining the manufacture approach of EL display concerning the gestalt of operation of this invention (the 1).

[Drawing 3] It is a process sectional view for explaining the manufacture approach of EL display concerning the gestalt of operation of this invention (the 2).

[Description of Notations]

1 Substrate

1a Glass substrate

1b Thin film half conductor layer

1c Oxide-film layer

2R The transistor for red actuation

2G Transistor for green actuation

2B The transistor for blue actuation

3R Red transparent electrode,

3G Green transparent electrode

3B Blue transparent electrode

4 Septum

5R Red hole injection layer

5G Green hole injection layer

5B Blue hole injection layer

6 Photoresist

8R Red polymer luminous layer

8G Green polymer luminous layer

8B Blue polymer luminous layer

9R Red buffer layer

9G Green buffer layer

9B Blue buffer layer

11R, 11G, 11B Cathode

13 Silver Electrode

14 Closure Film

15 Case

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

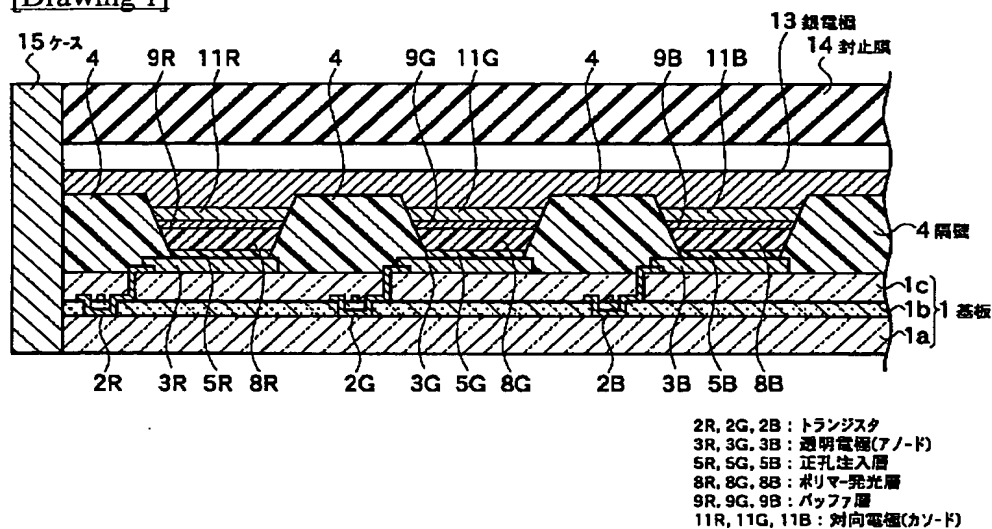
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

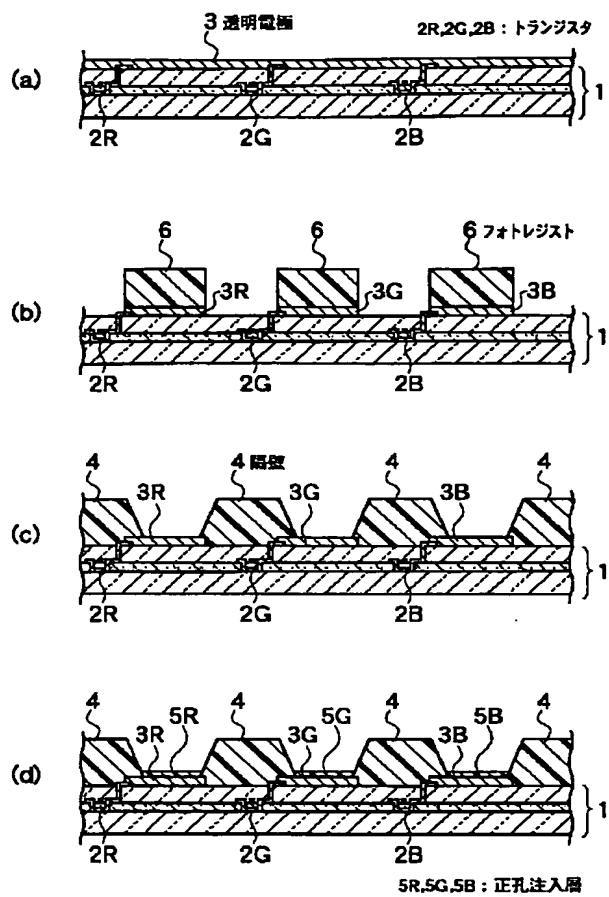
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

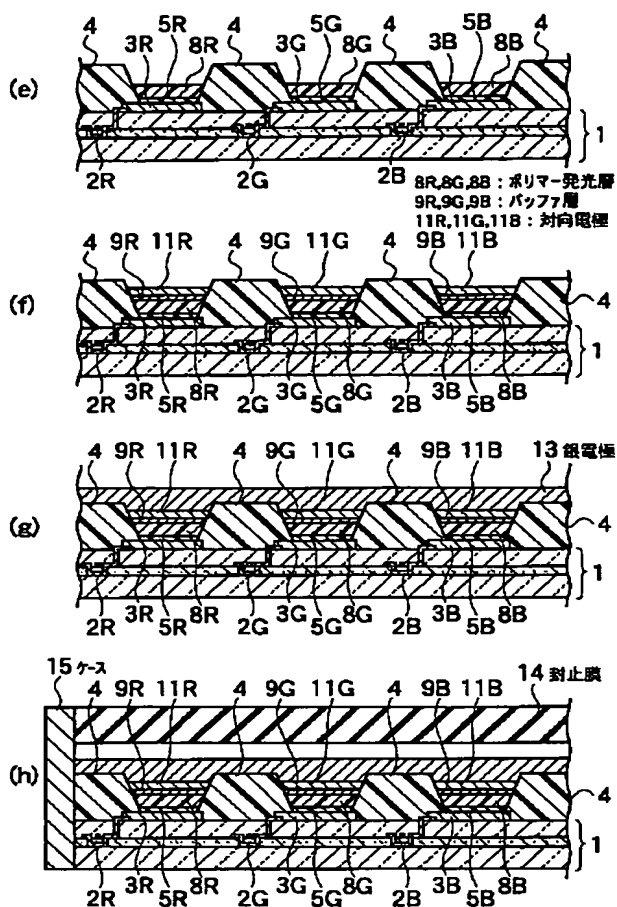


[Drawing 2]



[Drawing 3]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-288985

(P2003-288985A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>   | 識別記号 | F I           | ノート <sup>7</sup> (参考) |
|-----------------------------|------|---------------|-----------------------|
| H 0 5 B 33/14               |      | H 0 5 B 33/14 | A 3 K 0 0 7           |
| 33/10                       |      | 33/10         |                       |
| 33/12                       |      | 33/12         | B                     |
| 33/22                       |      | 33/22         | C                     |
|                             |      |               | Z                     |
| 審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 11 頁) |      |               |                       |

(21) 出願番号 特願2002-90048(P2002-90048)

(22) 出願日 平成14年3月27日 (2002. 3. 27)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 森 寧

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外7名)

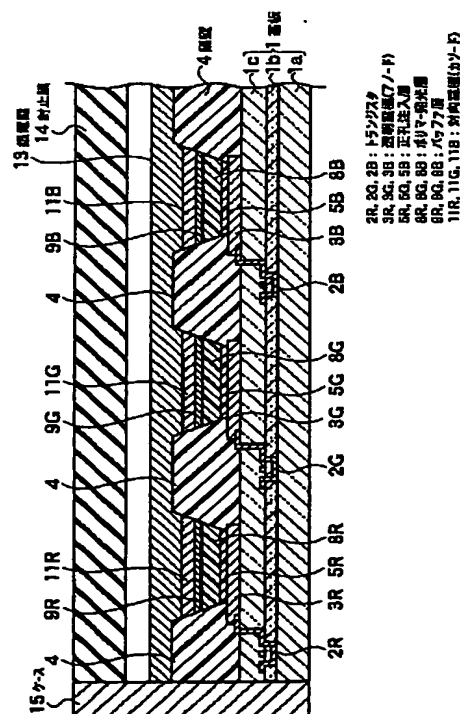
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正孔注入層用インク、EL表示装置、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長寿命のEL表示装置を提供することにある。

【解決手段】 アノード電極3R、3G、3B；このアノード電極3R、3G、3Bが底部に露出するように、このアノード電極3R、3G、3Bの周りに配置された隔壁4；アノード電極3R、3G、3Bの表面に配置され、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体を含み、このアクセプタ性分子がナトリウムイオントラップ能を有し、ナトリウムイオンが固形分に対して1wt%以下、0.005wt%以上である正孔注入層5R、5G、5Bと；この正孔注入層5R、5G、5Bの表面に配置されたポリマー発光層8R、8G、8Bと；このポリマー発光層8R、8G、8Bの上部に配置されたカソード電極11R、11G、11Bとを含む。



(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 水と、

前記水中に分散された、ドナー性分子とアルカリ金属イオントラップ能を有するアクセプタ性分子の会合体とを含み、アルカリ金属イオンが前記インク中の固形分に対して 1 wt % 以下、0.005 wt % 以上であることを特徴とする EL 表示装置の正孔注入層用インク。

## 【請求項 2】 アノード電極と、

前記アノード電極が底部に露出するように、前記アノード電極の周りに配置された隔壁と、

前記アノード電極の表面に配置され、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体とを含み、前記アクセプタ性分子がアルカリ金属イオントラップ能を有し、アルカリ金属イオンが固形分に対して 1 wt % 以下、0.005 wt % 以上である正孔注入層と、

前記正孔注入層の表面に配置されたポリマー発光層と、前記ポリマー発光層の上部に配置されたカソード電極とを含むことを特徴とする EL 表示装置。

## 【請求項 3】 ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体を水中に分散し、

インクを作成する工程と、

前記インクをイオン交換し、前記アクセプタ性分子にトラップされたアルカリ金属イオンを除去する工程と、前記インクを透析若しくは限外濾過し、低分子陰イオン、及び前記低分子陰イオンに強く結合したアルカリ金属イオンを前記低分子陰イオンとのイオン対として除去する工程とを含み、前記アルカリ金属イオンを前記インク中の固形分に対して 1 wt % 以下、0.005 wt % 以上とすることを特徴とする正孔注入層用インクの製造方法。

## 【請求項 4】 アノード電極を形成する工程と、

前記アノード電極が底部に露出するように、前記アノード電極の周りに隔壁を形成する工程と、

前記隔壁の内部に露出した前記アノード電極の表面に、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が水中に分散し、前記アクセプタ性分子がアルカリ金属イオントラップ能を有し、アルカリ金属イオンが固形分に対して 1 wt % 以下、0.005 wt % 以上である正孔注入層用インクをインクジェット方式によって塗布する工程と、前記正孔注入層用インクを乾燥し、正孔注入層を形成する工程と、

前記正孔注入層の表面にポリマー発光層を形成する工程と、

前記ポリマー発光層の上部にカソード電極を形成する工程とを含むことを特徴とする EL 表示装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高輝度、長寿命の有機エレクトロルミネセンス (EL) 表示装置、この有機 EL 表示装置に用いられる正孔注入層、正孔注入層を

2

形成するための正孔注入層用インクの製造方法、及び有機 EL 表示装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、有機物の多層膜を用いた有機 EL 素子が注目されている (特開平 1-245087 号公報参照)。有機 EL 素子には大きく分けて、低分子を真空蒸着して作成する方法とポリマー溶液を塗布して作成する方法の二つがある。ポリマー溶液を塗布する方法では大面積化が容易で、特にインクジェットプロセスにより高精細、大画面のフルカラーディスプレイに適している。

【0003】 ポリマー有機 EL 素子では、印加電圧を低くするためにドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が水中に分散した正孔注入層用インクを塗布して正孔注入層が形成されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら水中に分散した正孔注入層用インクにおいては、ナトリウムイオン等の低分子イオンが混入しやすく、それが長期間の有機 EL 表示装置の駆動で拡散等によってポリマー発光層に移動し、ポリマー発光層中で電子トラップ等になって有機 EL 表示装置の劣化に繋がるという問題点があった。

【0005】 上記問題点を鑑み、本発明は、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンが混入しにくく、且つアルカリ金属イオン等が混入したとしても長寿命の EL 表示装置を製造することが可能な、正孔注入層用インクを提供することを目的とする。

【0006】 本発明の他の目的は、長寿命の EL 表示装置を提供することである。

【0007】 本発明の更に他の目的は、長寿命の EL 表示装置を製造することが可能な、正孔注入層用インクの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】 本発明の更に他の目的は、長寿命の EL 表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の第 1 の特徴は、EL 表示装置の正孔注入層を形成するために用いるインクに関する。即ち、本発明の第 1 の特徴は、水と、この水中に分散された、ドナー性分子とアルカリ金属イオントラップ能を有するアクセプタ性分子の会合体とを含み、アルカリ金属イオンがインク中の固形分に対して 1 wt % 以下、0.005 wt % 以上である正孔注入層用インクであることを要旨とする。「アルカリ金属イオン」としては、周知のナトリウム (Na) イオン、カリウム (K) イオン、或いはリチウム (Li) が、代表的なイオンである。

【0010】 本発明者らは、本発明の第 1 の特徴に係る正孔注入層用インクを用いることにより有機 EL 素子の寿命が伸びることを見出した。即ち、正孔注入層用イン

(3)

3

クに含まれるアルカリ金属イオンが1 wt %より大きいと、これを塗布後乾燥させて形成した正孔注入層に含まれるアルカリ金属イオンも1 wt %より大きくなる。非常に長時間の素子駆動においては、アルカリ金属イオンが1 wt %より高濃度の場合、ナトリウムトラップからはずれたアルカリ金属イオンがELポリマー層に拡散し、ELポリマー層中で電子トラップとして作用するため、効率、寿命とも低下する。一方、正孔注入層用インク中のアルカリ金属イオンが0.005 wt %より少ないと、これを塗布後乾燥させて形成した正孔注入層に含まれるアルカリ金属イオンも0.005 wt %より少なくなる。この様な少ないアルカリ金属イオン濃度の場合、正孔注入層とITOガラス、若しくは正孔注入層とELポリマー層との界面でアルカリ金属イオンとアクセプタ性分子対による電気二重層の形成が阻害される。このため、有機EL素子に電圧を印加した場合に、正孔注入効率が低下し、電子と正孔の注入バランスが崩れるために寿命の低下が起こる。アルカリ金属イオンはきわめて移動しやすいため、高電圧が印加される有機EL素子では容易に界面に集まる。アルカリ金属イオンの濃度としては、0.5 wt %以下、0.05 wt %以上がより好ましい。

【0011】本発明の第2の特徴は、(イ)アノード電極と；(ロ)このアノード電極が底部に露出するように、このアノード電極の周りに配置された隔壁と；

(ハ)アノード電極の表面に配置され、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体を含み、このアクセプタ性分子がアルカリ金属イオントラップ能を有し、アルカリ金属イオンが固形分に対して1 wt %以下、0.005 wt %以上である正孔注入層と；(ニ)この正孔注入層の表面に配置されたポリマー発光層と；(ホ)このポリマー発光層の上部に配置されたカソード電極とを含むEL表示装置であることを要旨とする。

【0012】第1の特徴に係る正孔注入層用インクの説明で明らかなように、正孔注入層に含まれるアルカリ金属イオン濃度が1 wt %以下、0.005 wt %以上であれば、EL表示装置は発光効率が高く、非常に長寿命である。本発明の第2の特徴に係るEL表示装置は、実際には、上記構造からなる有機EL素子セルからなる画素を二次元的に配列すれば良い。又、この二次元的に配列される画素は、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の有機EL素子セルを1セットとして構成すれば、希望の色が表現できる。この様な、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の有機EL素子セルから構成される場合は、少なくとも一種類の色の有機EL素子セルには、第2の特徴に係るアクセプタ性分子がアルカリ金属イオントラップ能を有し、アルカリ金属イオンが、固形分に対して1 wt %以下、0.005 wt %以上である正孔注入層を有すれば良い。勿論、すべての色の有機EL素子セルが、アクセプタ性分子がアルカリ金属イオントラッ

4

プ能を有し、アルカリ金属イオンが、固形分に対して1 wt %以下、0.005 wt %以上である正孔注入層を有することが、より好ましい。

【0013】本発明の第3の特徴は、(イ)ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体を水中に分散し、インクを作成する工程と；(ロ)インクをイオン交換し、アクセプタ性分子にトラップされたアルカリ金属イオンを除去する工程と；(ハ)インクを透析若しくは限外濾過し、低分子陰イオン、及びこの低分子陰イオンに強く結合したアルカリ金属イオンを低分子陰イオンとのイオン対として除去する工程とを含み、アルカリ金属イオンをインク中の固形分に対して1 wt %以下、0.005 wt %以上とする正孔注入層用インクの製造方法であることを要旨とする。

【0014】本発明の第3の特徴に係る正孔注入層用インクの製造方法においては、透析工程若しくは限外濾過工程を経ることにより、低分子陰イオンに強く結合してイオン交換だけでは除去できないようなアルカリ金属イオンを低分子陰イオンとのイオン対として除去できる。透析膜や限外濾過膜としては、市販のものをを用いことが出来る。この場合、透析膜若しくは限外濾過膜の分画分子量は12000以上が好ましいが、分画分子量が3000程度であっても比較的短期間内に正孔注入層用インクが使用される場合であれば効果はある。

【0015】本発明の第4の特徴は、(イ)アノード電極を形成する工程と；(ロ)このアノード電極が底部に露出するように、このアノード電極の周りに隔壁を形成する工程と；(ハ)この隔壁の内部に露出したアノード電極の表面に、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が水中に分散し、このアクセプタ性分子がアルカリ金属イオントラップ能を有し、アルカリ金属イオンが固形分に対して1 wt %以下、0.005 wt %以上である正孔注入層用インクをインクジェット方式によって塗布する工程と；(ニ)正孔注入層用インクを乾燥し、正孔注入層を形成する工程と；(ホ)この正孔注入層の表面にポリマー発光層を形成する工程と；(ヘ)このポリマー発光層の上部にカソード電極を形成する工程とを含むEL表示装置の製造方法であることを要旨とする。

【0016】第1の特徴において説明したように、含まれるアルカリ金属イオンが1 wt %以下、0.005 wt %以上の正孔注入層用インクを用いると、これを塗布後乾燥させて形成した正孔注入層に含まれるアルカリ金属イオンも1 wt %以下、0.005 wt %以上になる。既に説明したように、この様な正孔注入層を有するEL表示装置は、非常に発光効率が高く、且つ長寿命である。インクジェット方式では塗布に一般に時間がかかり、外部からの汚染にさらされやすい。しかし、本発明の第4の特徴に係るEL表示装置の製造方法によればアクセプタ性分子はアルカリ金属イオントラップ能を有しアルカリ金属イオンがこの正孔注入層用インク中の固形

5

分に対して1wt%以下としているので、外部からのナトリウムが進入しても素子効率や寿命に対する影響が少ない。

## 【0017】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

【0018】本発明の実施の形態に係るEL表示装置は、図1に示すように、基板1の表面に絶縁性材料からなる隔壁4が格子状に形成されている。隔壁4で分離された各セルには、それぞれ有機EL素子が形成されている。即ち、一番左側は赤(R)色の有機EL素子セルで、基板1の表面に設けられた赤色透明電極(例えばアノード)3R、赤色正孔注入層5R、赤色ポリマー発光層8R、赤色バッファ層9R、対向電極(例えばカソード)11R順次形成されている。真ん中は、緑(G)色の有機EL素子セルで、基板1の表面に、緑色透明電極3G、緑色正孔注入層5G、緑色ポリマー発光層8G、緑色バッファ層9G、緑色対向電極11Gが順次形成されている。一番右側は赤(R)色の有機EL素子セルで、基板1の表面に、青色透明電極3B、青色正孔注入層5B、青色ポリマー発光層8B、青色バッファ層9B、青色対向電極11Bが順次形成されている。赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の有機EL素子セルは、互いに隔壁4によって分離・形成されている。赤色透明電極3R、緑色透明電極3G、及び青色透明電極3Bには、赤色駆動用トランジスタ2R、緑色駆動用トランジスタ2G、及び青色駆動用トランジスタ2Bと接続されており、更に最上層には封止膜14を形成している。

【0019】有機EL素子セルのアノード3R、3G、3Bあるいはカソード11R、11G、11Bは、導電性材料が使用される。そのうち、発光面側に配置されるアノード3R、3G、3BはITO(錫添加酸化インジウム)などの透明電極が使用される。赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の有機EL素子セルが形成される基板1は、基板1側を発光面として使用する場合、絶縁性を有する透明基板1が使用される。例えば、基板1は、ガラス基板1aと、ガラス基板1aの表面に形成された膜厚20nm~30nmのポリシリコン若しくはアモルファスシリコン層からなる薄膜半導体層1bと、薄膜半導体層1bの表面に形成された酸化膜層1cとから構成されている。膜厚20nm~30nmに薄くすれば、ポリシリコン若しくはアモルファスシリコン層は、

(4)

6

赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の可視光に対して透明である。この薄膜半導体層1bを用いて、赤色駆動用トランジスタ2R、緑色駆動用トランジスタ2G、及び青色駆動用トランジスタ2Bのソース/ドレイン領域が形成されている。更に図面の符号を省略しているが、ゲート電極、ソース/ドレイン電極用メタル配線が薄膜半導体層1bの表面に形成されている。ゲート電極直下のソース/ドレイン領域の間にはゲート酸化膜が形成されている。薄膜半導体層1b中には、赤色駆動用トランジスタ2R、緑色駆動用トランジスタ2G、及び青色駆動用トランジスタ2Bの各ドレイン電極に達するコンタクトプラグが埋め込まれている。更に、コンタクトプラグに接続され、且つ酸化膜層1cの表面に延びるドレイン電極配線層を有する。この様な構造で、赤色駆動用トランジスタ2R、緑色駆動用トランジスタ2G、及び青色駆動用トランジスタ2Bは、透明基板1中に集積化されている。なお、アノード3R、3G、3Bの直下の薄膜半導体層1bを選択的に除去し、ここに酸化膜等を埋め込む構造でも良い。

【0020】図1に示すような赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の有機EL素子セルを1セットとして画素を構成し、この画素を2次元的に配列して、実施の形態に係るEL表示装置が構成されている。

【0021】本発明の実施の形態に係るEL表示装置を構成する赤(R)、緑(G)、青(B)の3色の有機EL素子セルは、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体からなる正孔注入層5R、5G、5Bをそれぞれ有する。更に、アクセプタ性分子はアルカリ金属イオントラップ能を有し、この正孔注入層5R、5G、5Bのアルカリ金属イオン含有量が0.5wt%以下である。以下の説明では、「アルカリ金属イオン」としてナトリウムイオンについて説明する。

【0022】本発明の実施の形態に係るEL表示装置に用いる正孔注入層5R、5G、5Bは、正孔注入層用インクをインクジェットで塗布後、乾燥して成膜する。この正孔注入層用インクの製造方法は、透析工程若しくは限外濾過工程と、イオン交換工程とを有することが好ましい。即ち、透析工程若しくは限外濾過工程を経ることにより、低分子陰イオンに強く結合してイオン交換だけでは除去できないようなナトリウムイオンを低分子陰イオンとのイオン対として除去できる。透析膜や限外濾過膜としては、市販のものをを用いことが出来る。この場合、透析膜若しくは限外濾過膜の分画分子量は12000以上が好ましいが、分画分子量が3000程度であっても比較的短期間に正孔注入層用インクが使用される場合であれば効果はある。イオン交換により、このアクセプタ性分子にトラップされたナトリウムイオン等を除去することが出来る。一方、低分子陰イオン等は限外濾過や透析によって除去することが出来る。

【0023】本発明の実施の形態に係る「正孔注入層用

(5)

7

インク」は、ドナー性分子とアクセプタ性分子の会合体が水中に分散された構造である。そして、このアクセプタ性分子がナトリウムイオントラップ能を有する。且つ、このナトリウムイオンがこの正孔注入層用インク中の固形分に対して、1 wt %以下、0.005 wt %以上である。即ち、隔壁4のそれぞれの内部に露出した赤色用透明電極3 R、緑色用透明電極3 G、青色用透明電極3 Bに対して、それぞれ、赤色用正孔注入層用インク、緑色用正孔注入層用インク、青色用正孔注入層用インクを、インクジェット方式によって塗布し、その後乾燥して、正孔注入層5 R、5 G、5 Bが形成される。

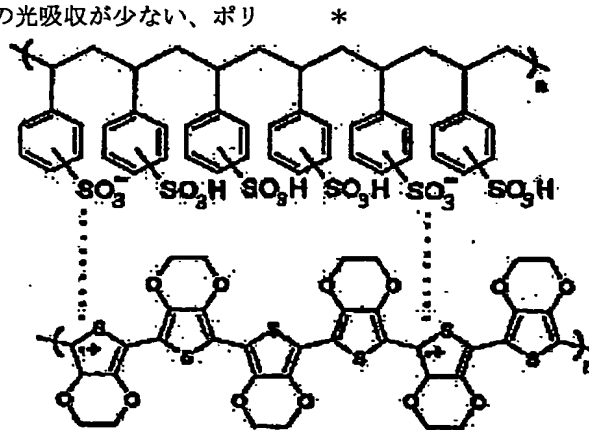
【0024】本発明の実施の形態に係る正孔注入層用インクに用いるドナー性分子としては、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子が好ましい。これらは置換されていても良いし、置換されていなくても良い。又、共重合体であっても良い。更にドナー性分子としては、可視域での光吸収が少ない、ポリ

8

\* (3, 4-ジアルコキシチオフェン) がより好ましく、更に好ましくはポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) である。ナトリウムイオントラップ能を有するアクセプタ性分子としてはカルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基などの酸性基を持つ水溶性ポリマーが好ましい。インクジェット方式では塗布に一般に時間がかかり、外部からの汚染にさらされやすい。しかし、アクセプタ性分子がナトリウムイオントラップ能を有し、ナトリウムイオンがこの正孔注入層用インク中の固形分に対して1 wt %以下であれば、外部からのナトリウムが進入しても素子効率や寿命に対する影響が少ない。赤色用正孔注入層用インク、緑色用正孔注入層用インク、青色用正孔注入層用インクとして、例えば、式(1)に示すPEDOT・PSS化合物を用いることが可能である。

【0025】

【化1】



..... (1)

アクセプタ性分子はナトリウムイオントラップ能を有し、且つ、ナトリウムイオン1 wt %以下、0.005 wt %以上である正孔注入層用インクを用いることにより有機EL素子の寿命が伸びる。ナトリウムイオンが1 wt %より大きいと非常に長時間の素子駆動においては、ナトリウムトラップからはずれたナトリウムイオンがポリマー発光層8 R、8 G、8 Bに拡散し、電子トラップとして作用するため、効率、寿命とも低下する。一方ナトリウムイオンが0.005 wt %より少ないと、正孔注入層5 R、5 G、5 BとITOガラス3 R、3 G、3 B、若しくは正孔注入層5 R、5 G、5 Bとポリマー発光層8 R、8 G、8 Bとの界面でナトリウムイオンとアクセプタ性分子対による電気二重層の形成が阻害され、電圧を印加した場合に正孔注入効率が低下するため、効率の低下、電子と正孔の注入バランスが崩れるために寿命の低下が起こる。ナトリウムイオンはきわめて移動しやすいため、高電圧が印加される有機EL素子セルでは容易に界面に集まる。ナトリウムイオンとしてはより好ましくは、0.5 wt %以下、0.05 wt %以

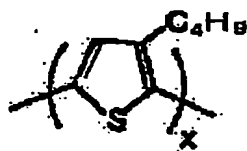
上である。正孔注入層用インク中の固形分量は所望の量の正孔注入層用インクを蒸発乾燥した残渣の重量を測ることにより測定できる。又ナトリウムイオン量は原子吸光分析により測定することが出来る。正孔注入層5 R、5 G、5 Bの厚さは2~100 nm程度であり、より好ましくは10~50 nmである。正孔注入層5 R、5 G、5 Bの厚さが2 nmより薄いと均一な膜が得られず、又100 nmより厚いと可視光に吸収が生じると共に、駆動電圧が若干高くなる。

【0026】赤色ポリマー発光層8 Rは発光中心の色素分子として赤 (R) の発光を示す材料が、緑色ポリマー発光層8 Gは発光中心の色素分子として緑 (G) の発光を示す材料が、青色ポリマー発光層8 Bは発光中心の色素分子として青 (B) の発光を示す材料が使用されている。例えば、赤色に発光するポリマー発光層8 Rには式(2)に示すポリ (3-アルキルチオフェン) (poly[3-alkylthiophene]: PAT) が使用可能である。

【0027】

【化2】

9

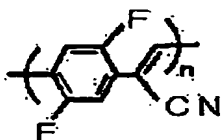


..... (2)

緑色に発光するポリマー発光層 8 G には、例えば、ホスト分子である式 (3) に示す化合物中に、発光中心の色素分子である式 (4) に示す化合物を 0.5 wt % のドーピングしたものを使用することが可能である。

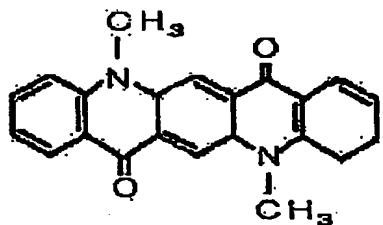
【0028】

【化3】



..... (3)

【化4】

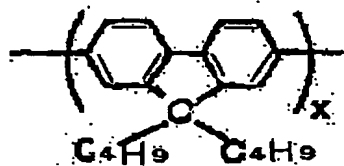


..... (4)

更に、青色に発光するポリマー発光層 8 B には、例えば、式 (5) に示す (9, 9'-ジアルキルフルオレン) (poly[9,9'-dialkylfluorene]: PDAF) を用いることが可能である。

【0029】

【化5】



..... (5)

図 1 に示す赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 色の有機 EL 素子セルによって、1 画素が形成されており、トランジスタ 2 R、2 G、2 B によって、適宜いずれかの有機 EL 素子セルの透明電極—対向電極間に電圧を供給することで、ポリマー発光層 8 R、8 G、8 B から所望の色を発光させる。即ち、赤色透明電極 3 R から供給された正孔は赤色正孔注入層 5 R を通して赤色ポリマー発光層 8 R へ、赤色対向電極 1 1 R から供給された電子は赤色バッファ層 9 R を通して赤色ポリマー発光層 8 R へ達する。緑色透明電極 3 G から供給された正孔は緑色正孔注入層 5 G を通して緑色ポリマー発光層 8 G へ、緑色対向電極 1 1 G から供給された電子は緑色バッファ層 9 G を通して緑色ポリマー発光層 8 G へ達する。青色透明電極 3 B から供給された正孔は青色正孔注入層 5 B を通し

(6)

10

て青色ポリマー発光層 8 B へ、青色対向電極 1 1 B から供給された電子は青色バッファ層 9 B を通して青色ポリマー発光層 8 B へ達する。その結果、ポリマー発光層 8 R、8 G、8 B 中で正孔と電子が再結合することで、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 色の発光が得られ、透明基板 1 側からこの赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 色を観測することが可能になる。

【0030】ポリマー発光層 8 R、8 G、8 B の厚さは、10 nm ~ 200 nm 程度とすることが望ましい。ポリマー発光層 8 R、8 G、8 B の厚さが 200 nm よりも厚いと、駆動電圧を高くしなければならず、又注入された電子あるいは正孔が失活して再結合する確率が低下しポリマー発光層 8 R、8 G、8 B の発光効率が低下する恐れがある。10 nm よりも薄いと、均一な成膜が困難となり、素子毎の発光性にばらつきが生じる恐れがある。

【0031】図 2 及び図 3 を用いて、本発明の実施の形態に係る 3 色 EL 表示装置の製造方法を説明する：

(イ) 先ず、赤色駆動用トランジスタ 2 R、緑色駆動用トランジスタ 2 G、及び青色駆動用トランジスタ 2 B を内蔵した基板 1 を用意する。詳細には、基板 1 は、ガラス基板 1 a の表面に膜厚 20 nm ~ 30 nm のポリシリコン若しくはアモルファスシリコン層からなる薄膜半導体層 1 b を CVD 法で堆積する。そして、この薄膜半導体層 1 b に対して、フォトリソグラフィとイオン注入法を用い、選択的な不純物ドーピングを行い、赤色駆動用トランジスタ 2 R、緑色駆動用トランジスタ 2 G、及び青色駆動用トランジスタ 2 B のソース/ドレイン領域を形成する。更にゲート酸化膜を形成後、ゲート電極、ソース/ドレイン電極用メタル配線を行う。その後、赤色駆動用トランジスタ 2 R、緑色駆動用トランジスタ 2 G、及び青色駆動用トランジスタ 2 B の表面に層間絶縁膜としての酸化膜層 1 c を CVD 法で堆積する。更にフォトリソグラフィと反応性イオンエッチング (RIE) を用い、赤色駆動用トランジスタ 2 R、緑色駆動用トランジスタ 2 G、及び青色駆動用トランジスタ 2 B の各ドレイン電極に達するコンタクトホールを酸化膜層 1 c 中に開口する。そして、更にコンタクトホールを埋め且つ酸化膜層 1 c の表面にパターンを有するドレイン電極配線層を形成する。そして、酸化膜層 1 c の表面に図 2 (a) に示すように、透明性導電材料である ITO 膜からなる透明電極 3 をスパッタリング法、電子ビーム (EB) 蒸着法、イオンプレーティング法等により、膜厚 50 nm で成膜する。

【0032】(ロ) 次に、透明電極 3 の上に、フォトレ

(7)

11

ジスト6をスピン塗布し、フォトリソグラフィを用いて、フォトレジスト6のエッチングマスクを形成する。このエッチングマスク6を用いて透明電極3を反応性イオンエッチング(RIE)等を用いて、図2(b)に示すように、選択的にエッチングする。RIEにより、透明電極3は、それぞれ赤色用透明電極3R、緑色用透明電極3G、青色用透明電極3Bに分割される。RIE後、フォトレジスト6を除去し、更に新たなフォトレジスト4をスピン塗布する。

【0033】(ハ)そして、フォトリソグラフィを用いて、フォトレジスト4を図2(c)に示すようにパターンニングし、隔壁4を格子状に形成する。フォトレジスト4のフォトリソグラフィの露光時に露光量をオーバーにし、隔壁4にテーパーを設ける。この結果、隔壁4で囲まれた凹部のそれぞれの底部に赤色用透明電極3R、緑色用透明電極3G、青色用透明電極3Bが露出する。

【0034】(ニ)次に、隔壁4のそれぞれの内部に露出した赤色用透明電極3R、緑色用透明電極3G、青色用透明電極3Bに対して、それぞれ、赤色用正孔注入層用インク、緑色用正孔注入層用インク、青色用正孔注入層用インクを、インクジェット成膜する。ここでは、赤色用正孔注入層用インク、緑色用正孔注入層用インク、青色用正孔注入層用インクとして、式(1)に示すPEDOT・PSS化合物を用いる。正孔注入層用インク原料としては、バイエル社製のPEDOTインク(CH8000)を用いる。即ち、赤色用正孔注入層用インク、緑色用正孔注入層用インク、青色用正孔注入層用インクは、それぞれ、分画分子量12000の透析膜を用いて7日間透析後、イオン交換を1回したインク、分画分子量12000透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換を4回したインク、及び分画分子量5000の透析膜を用いて2週間透析後、イオン交換を1回したインクを用いる。インクジェット成膜後乾燥させることにより、図2(d)に示すように、赤色用透明電極3R、緑色用透明電極3G、青色用透明電極3Bの上に、それぞれ膜厚20nmの赤色用正孔注入層5R、緑色用正孔注入層5G、青色用正孔注入層5Bが形成される。乾燥後の赤色用正孔注入層5R、緑色用正孔注入層5G、青色用正孔

12

注入層5Brに含有されるナトリウムイオンは、それぞれ0.1wt%、0.007wt%、0.8wt%である。

【0035】(ホ)次に、赤色に発光するポリマー発光層8Rには式(2)に示すポリ(3-アルキルチオフェン)(poly[3-alkylthiophene]:PAT)を用い、緑色に発光するポリマー発光層8Gには、ホスト分子である式(3)に示す化合物中に、発光中心の色素分子である式(4)に示す化合物を0.5wt%のドーピングしたものを使用する。更に、青色に発光するポリマー発光層8Bには式(5)に示す(9,9'-ジアルキルフルオレン)(poly[9,9'-dialkylfluorene]:PDAF)を用いる。

【0036】(ヘ)そして、赤色ポリマー発光層8R、緑色ポリマー発光層8G、及び青色ポリマー発光層8Bのそれぞれの上に、フッ化リチウム(LiF)を3nmスパッタし、それぞれ赤色バッファ層9R、緑色バッファ層9G、及び青色バッファ層9Bとする。更に、図3(f)に示すように、膜厚100nmとなるように、カルシウム(Ca)層を堆積し、カソードとなる赤色対向電極11R、緑色対向電極11G、及び青色対向電極11B、を形成する。

【0037】(ト)その後、更に、図3(g)に示すように、赤色対向電極11R、緑色対向電極11G、及び青色対向電極11Bの上に銀電極13を300nm堆積する。そして、図3(h)に示すように、最表面に封止膜14を形成して各画素をケース15を用いてパッケージする。

【0038】この表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流ソースにより駆動させた時の輝度半減寿命は12000hであった。

【0039】ナトリウムイオンの含有量の相違による有機EL素子セルの初期輝度、輝度半減寿命に与える影響を調べるために、赤色単色の有機EL素子セルからなる2.5インチ四方の表示装置を、表1に示す種々の正孔注入層用インクを用いて作製する。

【0040】

【表1】



(8)

13  
(表1)

| インク | 製造方法                                    | ナトリウムイオン含有量 (wt%) |
|-----|---|-------------------|
| A   | 分画分子量12000の透析膜を用いて7日間透析後、イオン交換1回        | 0.1               |
| B   | 分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換1回        | 0.2               |
| C   | 分画分子量12000の限外濾過膜を用いて限外濾過した後、希釈してイオン交換1回 | 1.0               |
| D   | 分画分子量12000透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換4回         | 0.007             |
| E   | 分画分子量12000の透析膜を用いて5日間透析後、イオン交換2回        | 0.02              |
| F   | 分画分子量5000の透析膜を用いて2週間透析後、イオン交換1回         | 0.8               |
| G   | 分画分子量12000の透析膜を用いて10日間透析後、限外濾過、イオン交換1回  | 0.4               |

製造方法は、前述した図2及び図3に示す工程と同様である。基板1にはガラス基板を、アノード3Rには透明性導電材料であるITO（インジウム－チン－オキサイド）を膜厚50nmで成膜し、隔壁4をフォトリソプロセスにより格子状に形成する。ここでは、1画素のサイズを100 $\mu$ m四方となるようにする。正孔注入層5Rには正孔注入層用インク中の固形成分の中で分画分子量が12000の透析膜を透過しない成分が50%以上である式(1)に示すPEDOT・PSS化合物を膜厚20nmになるようにインクジェット成膜した。ここでPEDOT・PSSインクの各製造方法とそれによるナトリウムイオンの含有量の相違を表1に示す。正孔注入層用インク原料としてはバイエル社製のPEDOTインク（CH8000）を用いた。ポリマー発光層8Rに

\*は式(2)に示す赤色に発光するポリ（3－アルキルチオフェン）（poly[3-alkylthiophene]：PAT）を用いた。バッファ層9RとしてLiFを3nmスパッタした。その上にカソード11RにはCa（カルシウム）を用い、その膜厚を100nmとした。更にその上に銀電極13を300nmつけた。又、隔壁4をフォトリソプロセスにより格子状に形成すると共に、更に、最表面に封止膜14を形成して各画素をパッケージした。

【0041】この様にして作製された表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流ソースにより駆動させた時の初期輝度、輝度半減寿命を表2に示す。表2で示すようにいずれも、1万時間以上の半減寿命を有することが分かる。

【0042】

【表2】

(表2)

| インク | 初期輝度 [Cd/m <sup>2</sup> ] | 輝度半減寿命 [h] |
|-----|---------------------------|------------|
| A   | 620                       | 20000      |
| B   | 560                       | 18000      |
| C   | 620                       | 12000      |
| D   | 560                       | 10000      |
| E   | 630                       | 14000      |
| F   | 620                       | 12000      |
| G   | 600                       | 22000      |

なお、本発明の実施の形態に係る正孔注入層用インクの効果を調べるため、表1に示す正孔注入層用PEDOT・PSSインクを用いる代わりに表3で示すようなナトリウムイオン1wt%以上、0.005wt%以下の正

孔注入層用インクを用いた比較用表示装置をも作成した。

【0043】

【表3】

(9)

15  
(表3)

| インク | 製造方法                                   | ナトリウムイオン含有量 (wt%) |
|-----|--|-------------------|
| H   | 原液を希釈                                  | 2                 |
| I   | 分画分子量12000の透析膜を用いて1日間透析後希釈             | 1.2               |
| J   | 分画分子量12000の透析膜を用いて10日間透析後、膜外濾過、イオン交換6回 | 0.004             |

16

この様にして作製された表示装置を20mA/cm<sup>2</sup>の電流ソースにより駆動させた時の初期輝度、輝度半減寿命を表4に示した。表4から分かるように、ナトリウムイオン1wt%以上、0.005wt%以下の正孔注入

\* 層用インクを用いた場合には、輝度半減寿命は10000時間に達せず、短寿命であることが分かる。

【0044】

\* 【表4】

(表4)

| インク | 初期輝度 [Cd/m <sup>2</sup> ] | 輝度半減寿命 [h] |
|-----|---------------------------|------------|
| H   | 620                       | 1000       |
| I   | 600                       | 5000       |
| J   | 550                       | 7000       |

即ち、表1～表4の比較から、ナトリウムイオン1wt%以下、0.005wt%以上である正孔注入層用インクを用いることにより有機EL素子セルの輝度半減寿命が伸びることが分かる。表1を詳細に見れば、ナトリウムイオンとしては、0.5wt%以下、0.05wt%以上がより好ましいことが分かる。

【0045】上記のように、本発明はアルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオンを用いる場合によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。

【0046】インクの製造時に、現在は過硫酸ナトリウムを用いるためナトリウム塩が問題となる場合が多い。また、PSSはナトリウム塩として製造されることが多いため、ナトリウム塩が多い。しかし、インクの製造時に、カリウム塩を用いれば、カリウム塩が多くなる。したがって、本発明の「アルカリ金属イオン」としては、実施の形態で説明したナトリウムイオン以外に、カリウムイオン、或いはリチウムイオン等でも構わない。カリウムイオンやリチウムイオンの場合、最適濃度は若干異なる。しかし、アルカリ金属イオンのトラップ能はイオン半径が効いて来るので、マクロにはmol%ではなくwt%で規定でき、上記の説明と同様に、1wt%以下、0.005wt%以上が好ましい。

【0047】このように、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ金属イオン等

の低分子イオンが混入しにくく、且つアルカリ金属イオン等が混入したとしても長寿命のEL表示装置を製造することが可能な、正孔注入層用インクを提供することが出来る。

【0049】又、本発明によれば、長寿命のEL表示装置を提供することが出来る。

【0050】更に本発明によれば、長寿命のEL表示装置を製造することが可能な、正孔注入層用インクの製造方法を提供することが出来る。

【0051】更に本発明によれば、長寿命のEL表示装置の製造方法を提供することが出来る。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係るEL表示装置の構造を示す模式的な断面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係るEL表示装置の製造方法を説明するための工程断面図である（その1）。

【図3】本発明の実施の形態に係るEL表示装置の製造方法を説明するための工程断面図である（その2）。

【符号の説明】

1 基板

1a ガラス基板

40 1b 薄膜半導体層

1c 酸化膜層

2R 赤色駆動用トランジスタ

2G 緑色駆動用トランジスタ

2B 青色駆動用トランジスタ

3R 赤色透明電極、

3G 緑色透明電極

3B 青色透明電極

4 隔壁

5R 赤色正孔注入層

50 5G 緑色正孔注入層

(10)

5 B 青色正孔注入層

6 フォトレジスト

8 R 赤色ポリマー発光層

8 G 緑色ポリマー発光層

8 B 青色ポリマー発光層

9 R 赤色パフファ層

17

9 G 緑色パフファ層

9 B 青色パフファ層

11 R, 11 G, 11 B カソード

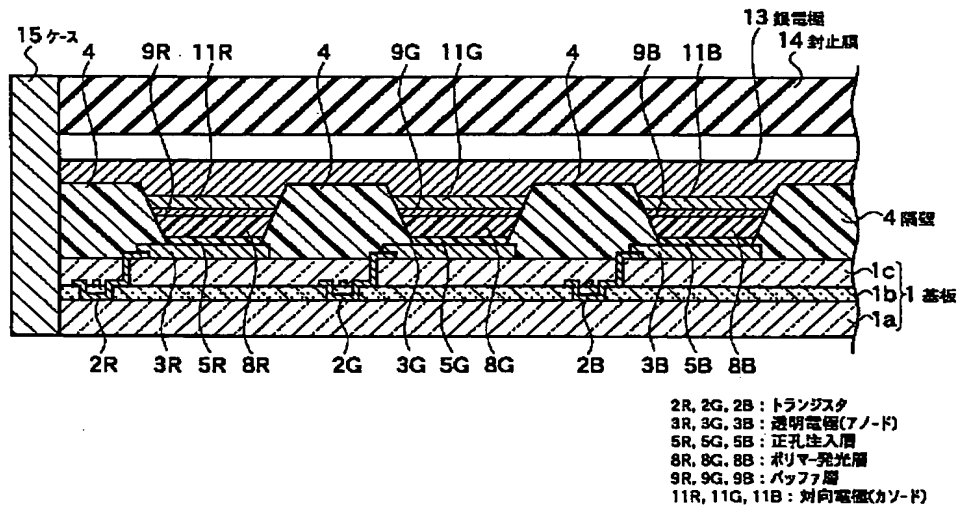
13 銀電極

14 封止膜

15 ケース

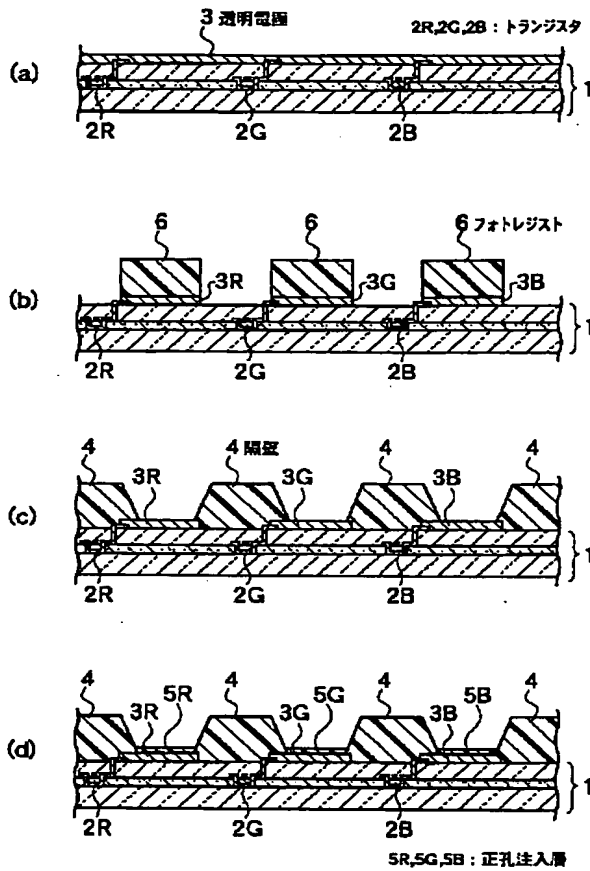
18

【図1】

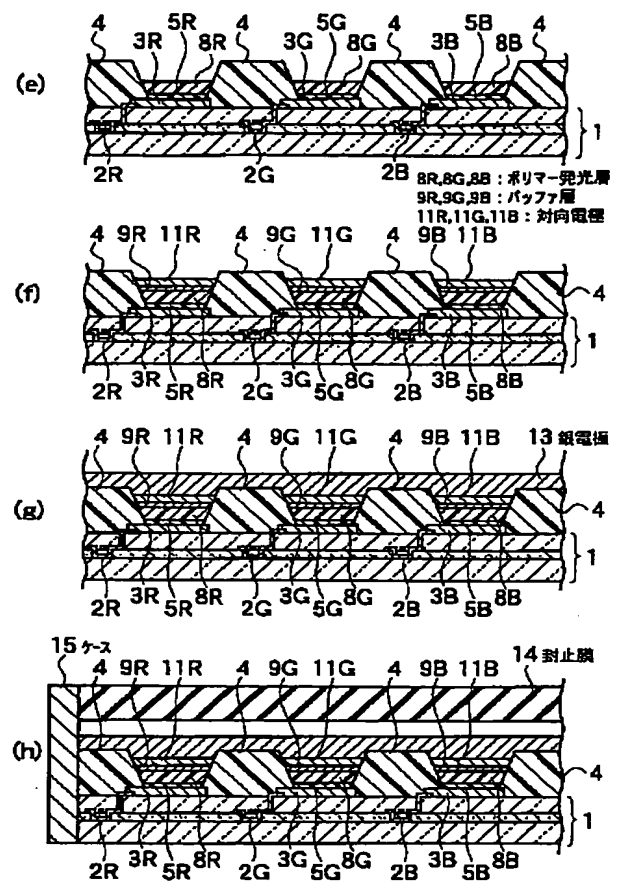


(11)

【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 木原 尚子

埼玉県深谷市幡羅町一丁目 9 番地 2 株式  
会社東芝深谷工場内

(72)発明者 酒井 公人

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 DB03 FA01